

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу **Маруженка Олексія Васильовича** “**Структура, електричні та термічні властивості нанокомпозитів з гібридними наповнювачами**”, представлену на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.19 – фізика полімерів.

Композити на основі термопластичних полімерів завдяки своїм унікальним характеристикам є затребуваними в багатьох сферах використання. З цієї точки зору, комплексні дослідження структури та властивостей композитів, здатні всебічно і повно розкрити особливості взаємодії матричного полімеру з наповнювачами різної природи, є **безумовно актуальними**, що дає змогу одержати композитні матеріали з покращеними технологічними та експлуатаційними характеристиками. Полімерні термопластичні матеріали мають високі фізико-механічні характеристики, але їх використання гальмується обмеженими електро- та теплофізичними властивостями, оскільки вони є ізоляторами і мають низьку теплопровідність. Отже, для потреб різних галузей необхідні матеріали, які б зберігали механічні та технологічні характеристики полімерів і водночас були б провідниками. Ця проблема може бути розв’язана створенням полімерних композитів, у яких електро- та теплопровідність забезпечувалася б фазою електропровідного наповнювача, а полімерна матриця надавала б необхідних фізико-механічних властивостей.

Для досягнення високого рівня електричної провідності необхідно вводити в полімерну основу досить велику кількість електропровідного наповнювача, зокрема, (для сферичних частинок наповнювача необхідний об’єм складає ~15-25 об.%) , що обумовлено, з одного боку, фізичною природою механізму переносу заряду в гетерогенній системі, з другого, існуванням такого явища, як наявність перколяційного порогу. Те ж саме стосується й процесу теплопровідності, для досягнення високого рівня якої, в композит необхідно ввести значну кількість наповнювача. Але при цьому виникає проблема, пов’язана із зниженням механічних характеристик композиту та погіршенням умов його переробки. Тому постає задача отримання полімерних композитів, які містили б мінімальну кількість наповнювача, що забезпечувала б достатній рівень електро- та теплопровідності і не знижувала фізико-механічних та технологічних характеристик.

Перспективним напрямком для розв'язання даної проблеми є використання гібридних наповнювачів. Проте, на сьогодні закономірності впливу гібридних наповнювачів і природи полімерної матриці на досягнення необхідного рівня електро- і теплопровідності вивчені недостатньо. В даній роботі для отримання провідного каркасу наповнювача з підвищеними електричними та теплофізичними властивостями використовували сегреговану структуру, що характеризується двома значеннями концентрації наповнювача.

Таким чином, можна стверджувати, що тема дисертаційної роботи Маруженка О.В., яка присвячена дослідженню структури, електричних, та теплофізичних властивостей полімерних композитів із гібридним типом наповнювача **відзначається новизною і є беззаперечно актуальною як в теоретичному, так і в практичному аспектах.**

Дисертаційна робота відповідає напрямку досліджень, які проводилися у відділі полімерних композитів Інституту хімії високомолекулярних сполук НАН України, у відповідності з планами науково-дослідних робіт Інституту, а саме “Розвиток фундаментальних уявлень про створення наноструктурованих полімерних систем з функціональними властивостями”, (2014-2018 рр; № держ.реєстр. 0113U007942); “Фундаментальні дослідження функціональних полімерів та композитів на їх основі”, (2017-2021 рр; № держ.реєстр. 0117U004028), “Створення нових електроактивних полімерних композитів з гібридними нанонаповнювачами на основі концепції синергізму” (2015-2019 рр; № держ.реєстрації 0115U003622). Дисертація виконувалась в рамках договору між Інститутом хімії високомолекулярних сполук НАН України (ІХВС НАНУ) та Національним інститутом прикладних наук Ліону (INSA Lyon), Франція. Частина роботи виконана в рамках міжнародних проектів між Польською академією наук та Національною академією наук України “Розробка новітніх полімерних нанокомпозитів з покращеними характеристиками з використанням перспективного вуглецевого наповнювача – антрацита як аналога графена” (2015-2017) та “Створення високоефективних полімерних нанокомпозитів на основі різноманітних графеноподібних карбонових нанонаповнювачів ” (2018-2020).

Щодо **достовірності та обґрунтованості** результатів і висновків, одержаних у дисертації, можна констатувати, що комплексний підхід, в якому поєднуються дослідження електричних та теплофізичних властивостей композитів, які містять гібридні наповнювачі з впорядкованою структурою, із залученням сучасних експериментальних методів досліджень, дає змогу співставити і проаналізувати

широкий набір експериментальних даних, одержаних різними методами, що надає результатам високий ступінь достовірності.

Широкі концентраційні ряди досліджуваних систем з моно та гібридними наповнювачами різного складу дали змогу встановити основні закономірності прояви ефекту синергізму та дослідити залежності властивостей матеріалу від складу вихідних компонентів.

Обґрунтованість висновків підтверджується основними положеннями дисертації, що ґрунтуються на аналізі як теоретичних положень, так і експериментальних фактів і які добре узгоджуються між собою. Публікації у фахових наукових виданнях та участь у багатьох міжнародних конференціях із доповідями і обговоренням результатів досліджень свідчать про високий рівень роботи і її апробованість у науковому середовищі.

За темою дисертації Маруженка О.В. опубліковано 33 наукові праці, зокрема 7 статей у наукових фахових виданнях, із них 4 статті у закордонних виданнях, 2 патенти України на корисну модель та 24 тез доповідей на наукових конференціях. Результати досліджень з кожного розділу експериментальної частини достатньо повно висвітлені у публікаціях у згаданих наукових виданнях. Публікації та автореферат відображають основний зміст роботи.

Характеристика роботи. Дисертаційна робота має традиційну структуру і складається з вступу, п'яти розділів із висновками до кожного розділу, загальних висновків, списку використаних літературних посилань та додатків. Матеріали дисертації викладено на 204 сторінках тексту, містять 67 рисунків, 10 таблиць та 1 додаток на 5 сторінках. Список використаних джерел складається зі 307 найменувань вітчизняних та зарубіжних авторів.

У вступі сформульовано необхідні за вимогами ДАК МОН України пункти, а саме, актуальність, мета і завдання дослідження, методи досліджень, наукова новизна, практичне значення одержаних результатів, особистий внесок здобувача, апробація роботи, структура та обсяг роботи.

Огляд зарубіжної та вітчизняної літератури в області композитів з гібридними наповнювачами та сегрегованих полімерних систем наведено **у першому розділі**. Проаналізовано механізми провідності полімерних композитів, описані і класифіковані основні методи формування сегрегованих провідних полімерних композитів. Детально розглянуто структуру та електрофізичні властивості полімерних композитів із гібридними наповнювачами. В кінці розділу зроблено висновки про стан проблеми та

сформульовано задачі дослідження дисертаційної роботи. Матеріал цього розділу добре структурований, напрямки розвитку досліджень полімерних електропровідних композицій проаналізовані і висвітлені з критичних позицій.

У **другому розділі** дається детальна характеристика досліджуваних об'єктів – окремих типів термопластичних полімерів та дисперсних електропровідних наповнювачів різної форми та природи частинок. Описані методики приготування зразків і дана вичерпна інформація щодо експериментальних установок, на яких було проведено дослідження.

Третій розділ присвячений дослідженню електричних, термічних та механічних характеристик провідних полімерних композитів зі статистичним та сегрегованим розподілом наповнювача. Автором роботи показано, що утворення сегрегованої структури призводить до значного зниження порогу перколяції в порівнянні з композитами зі статистичним розподілом наповнювача. Це пояснювалось високою локальною концентрацією наповнювача в стінці каркасу, що значно перевищувала середню концентрацію розраховану на весь об'єм композиту. Дослідження системи з гібридним наповнювачем (з співвідношенням графен/антрацит 1 до 3) показало значне зменшення порогу перколяції від розрахованої за правилом суміші. Це є прикладом наявності синергічного ефекту, що пояснюється бріджинг-ефектом, який полягає у поєднанні мікрочастинок антрациту з наночастинками графену. Також в розділі досліджувався вплив різних типів наповнювачів і їх просторовий розподіл на теплофізичні характеристики. Було показано, що у випадку теплопровідності гібридна система підпорядковувалась правилу суміші, але спостерігався значний вплив просторового розподілу на величину теплопровідності композитів. А саме, системи з сегрегованим розподілом наповнювача мали вищі значення теплопровідності порівняно з композитами зі статистичним розподілом, що обумовлено найбільш ймовірно існуванням прямих контактів між частинками наповнювача у випадку сегрегованих систем. Тому, на думку автора, зростання ефективності дії наповнювачів створює ряд: мікроскопічні, статистичні, гібридні, сегреговані.

В **четвертому розділі** досліджено вплив розподілу наповнювача, його природи і форми на екрануючі характеристики композитів. На сьогодні, широке використання мікроелектронних пристроїв призводить до проблеми генерації, поширення та впливу енергії електромагнітного випромінювання на електронне обладнання та організм людини. Було показано, що композити з сегрегованою структурою мають значення загальної ефективності екранування значно вищі за композити зі статистичним

розподілом. При цьому переважаючим параметром екранування в сегрегованих композитах було поглинання, що пояснювалось багаторазовим внутрішнім відбиванням електромагнітної хвилі на комірках провідного сегрегованого каркасу. Залежності загальної ефективності екранування від електропровідності були описані відповідними рівняннями. Результати дослідження систем із гібридним наповнювачем (карбоніві нанотрубки/графітові нанопластинки з об'ємним співвідношенням 1/2) продемонстрували синергійний ефект, який полягає у підвищених втратах електромагнітного випромінювання на більш розвинутій провідній сітці гібридного наповнювача, порівняно з системами, наповнених одним наповнювачем.

П'ятий розділ присвячений дослідженню п'єзорезистивного ефекту в полімерних композитах. Було запропоновано новий метод формування еластичних п'єзорезистивних сенсорів на основі подрібненого вулканізату і адгезивного полімеру-носія, що містить провідний наповнювач. Було показано, що композити з сегрегованою структурою мають лінійний відклик електричного струму, а гібридизація наповнювача приводила до покращення електричного відклику сенсору, що пояснювалось утворенням розгалуженої провідної сітки і збільшенням кількості контактів між провідними частинками наповнювача. Дослідження п'єзорезистивного ефекту в широкому температурному діапазоні показали, що сенсорні матеріали можуть бути використані в інтервалі температур $-14 \div +50^{\circ}\text{C}$, що є перспективним параметром для прикладного застосування матеріалу.

Поряд з тим, робота не позбавлена окремих недоліків, які викликають запитання в опонента.

- На мій погляд, можна було б розширити підрозділ "гібридні наповнювачі" і включити не тільки карбон-карбоніві гібриди, а й карбон-металеві, тим більше, що композити з гібридними карбон-металевими наповнювачами досліджувалися в роботі.

- Як видно з роботи моделювання сегрегованої структури відносно електропровідності можна вважати достатнім. Але що стосується теплопровідності, рівень моделювання явно недостатній, оскільки проаналізовано лише модель Ліхтенекера, а можливість використання інших моделей, наприклад Оделевського, не досліджено.

- Експерименти з динамічного-механічного аналізу виконано в широкому температурному діапазоні ($-150 \dots +250^{\circ}\text{C}$) тільки для чистого надвисокомолекулярного поліетилену бажано було б виконати вимірювання і для наповнених систем з метою

прослідкувати вплив наповнювача на механічні і термічні властивості композитів.

- Автор отримав результати залежності кривої динамічно-механічного аналізу від температури для різних складів композитів, але не проведено аналіз залежності механічних-динамічних параметрів (G' , G'' , $\tan\delta$) від складу композитів, в той час, коли отримані температурні залежності для різних складів.

- В роботі визначалась ефективність екранування в децибелах. Але з роботи не дуже ясно, яким чином було здійснено перерахунок ефективності екранування при переході від товщини зразків 1мм до товщини 1.7мм.

- В дослідженнях екранування композитів із гібридним нанонаповнювачем, сегрегована система виготовлена на основі ПЕ, а із статистичним розподілом, на основі епоксидної смоли. Незрозуміло, чому така розбіжність у виборі полімерної матриці.

- В роботі проведено дослідження механічних властивостей різних композитів. Але відсутність розрахунку модуля пружності для всіх систем не дає можливість провести комплексне порівняння властивостей, що знижує цінність результатів.

- Автор використовував в якості полімеру-носія кополімер етилен-вінілацетату та бутилкаучук. Використання цих двох полімерних складових не є очевидним.

- І останнє, щодо досліджень п'єзорезистивного ефекту в циклічному режимі з різними частотами циклювання. Вочевидь, треба було б розширити цей діапазон в сторону вищих частот, тобто більш короткого часу механічної дії.

Практичне значення одержаних результатів полягає у встановленні закономірностей впливу наповнювачів та типу розподілу на структуру, електро- та теплофізичні властивості систем на основі термопластичних полімерів. Показано ефективність розроблених композитів з сегрегованою структурою в якості екрануючих матеріалів від електромагнітного випромінювання. Отримані в роботі результати можуть бути використані при розробці нових полімерних композитів з низьким порогом перколяції, підвищеною теплопровідністю, високим рівнем поглинання електромагнітного випромінювання або в якості п'єзорезистивних сенсорів. Отримані патенти на п'єзорезистивні матеріали можуть бути рекомендовані в якості чутливого елемента в сенсорах навантаження і деформації.

Загалом робота створює цілком позитивне враження і відповідає вимогам положень ДАК МОН України. В дисертації отримані нові науково обґрунтовані експериментальні результати, а також запропоновані варіанти прикладного застосування полімерних композитів. Робота має наукову новизну, теоретичні і

практичну цінність. Опонент відмічає значний об'єм експериментальних результатів, отриманих автором роботи, що, зокрема, відображено великою кількістю рисунків і таблиць, (навіть авторефераті). Слід також відзначити хорошу якість оформлення дисертації, логічний і послідовний виклад матеріалу.

Опубліковані результати дисертації відповідають вимогам наказу Міністерства освіти і науки України від 17 жовтня 2012 року №1112 (зі змінами) «Про опублікування результатів дисертації на здобуття наукових ступенів доктора і кандидата наук», зокрема пункту 2.2.

Вважаю, що дисертаційна робота Маруженка Олексія Васильовича “Структура, електричні та термічні властивості нанокompозитів з гібридними наповнювачами”, за актуальністю теми, новизною одержаних результатів, їх теоретичним та практичним значенням, обсягом виконаних досліджень, ступенем обґрунтованості наукових положень повністю відповідає вимогам до кандидатських дисертацій, визначених «Порядком присудження наукових ступенів» (пп. 11, 12, 13), затвердженим постановою Кабінету Міністрів України №567 від 24 липня 2013р. із змінами, внесеними згідно з Постановою КМУ №656 від 19.08.2015, №1159 від 30.12.2015р. та №567 від 27.07.2016р.), а її автор, Маруженко Олексій Васильович, заслуговує присудження йому наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.19. – фізика полімерів.

Офіційний опонент
доктор фізико-математичних наук,
академік НАПН України,
завідувач кафедри загальної та прикладної фізики
НПУ ім. М.П. Драгоманова, професор

